

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re: Tsumori

Serial No.: To Be Assigned

Filed: Concurrently Herewith

For: *Substrate for Perpendicular Magnetic Recording Hard Disk Medium and Method for Producing the Same*

Date: August 22, 2003

Mail Stop Patent Application
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

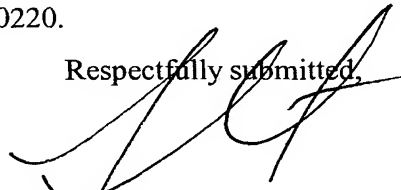
SUBMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Sir:

To complete the requirements of 35 U.S.C. § 119, enclosed is a certified copy of Japanese priority Application No. 2002-244837 filed August 26, 2002.

If any extension of time for the accompanying response or submission is required, Applicant requests that this be considered a petition therefor. No fee is believed due, however, the Commissioner is hereby authorized to charge any deficiency, or credit any refund, to our Deposit Account No. 50-0220.

Respectfully submitted,



F. Michael Sajovec
Registration No. 31,793

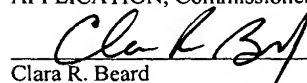
Myers Bigel Sibley & Sajovec, LLP
USPTO Customer Number: 20792
Post Office Box 37428
Raleigh, NC 27627
Tel (919) 854-1400
Fax (919) 854-1401

CERTIFICATE OF EXPRESS MAILING

Express Mail Label No. EV 353608768 US

Date of Deposit: August 22, 2003

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR § 1.10 on the date indicated above and is addressed to: Mail Stop PATENT APPLICATION, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450



Clara R. Beard

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: August 26, 2002

Application Number: Japanese Patent Application
No. 2002-244837

Applicant(s): SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

February 21, 2003

Commissioner,
Patent Office Shinichiro OTA
(seal)

Certificate No. 2003-3009582

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-244837

[ST.10/C]:

[JP2002-244837]

出 願 人

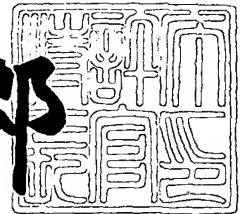
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3009582

【書類名】 特許願

【整理番号】 P020875

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G11B 5/667

【発明者】

【住所又は居所】 福井県武生市北府二丁目1番5号 信越化学工業株式会社
磁性材料研究所内

【氏名】 津森 俊宏

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

【選任した代理人】

【識別番号】 100114591

【弁理士】

【氏名又は名称】 河村 英文

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002048

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 直径 6 5 m m 以下、厚みが 1 m m 以下で表面平均粗さ（R m s）が 1 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下の S i 単結晶基板と、該基板上に設けられ、N i と C u と A g とからなる一群から選ばれる一以上を含み、厚み 1 n m 以上 3 0 0 n m 以下の下地メッキ層と、該下地メッキ層上に設けられた厚み 5 0 n m 以上 1 0 0 0 n m 未満で保磁力 2 0 O e 以下かつ飽和磁化 1 T 以上のメッキ軟磁性層とを含み、該メッキ軟磁性層の表面平均粗さ（R m s）が 0. 1 n m 以上 5 n m 以下である垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板。

【請求項 2】 直径 6 5 m m 以下、厚みが 1 m m 以下で表面平均粗さ（R m s）が 1 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下の S i 単結晶基板上に N i と C u と A g とからなる一群から選ばれる一以上を含む下地メッキを施す工程と、該下地メッキ層上に保磁力 2 0 O e 以下かつ飽和磁化 1 T 以上のメッキ軟磁性層を設ける工程と、さらに該メッキ軟磁性層の表面平均粗さ（R m s）を 0. 1 n m 以上 5 n m 以下に研磨する工程とを含む、垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板の製造方法。

【請求項 3】 上記下地メッキを施す前の上記 S i 単結晶基板が、S i 単結晶基板をエッチングするメッキ前処理工程によって得られる請求項 2 に記載の垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板の製造方法。

【請求項 4】 上記下地メッキを施す工程が、無電解メッキである請求項 2 又は請求項 3 に記載の垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板の製造方法。

【請求項 5】 上記メッキ前処理工程が、上記 S i 単結晶基板の化学エッチングである請求項 2 ～ 4 のいずれかに記載の垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板の製造方法。

【請求項 6】 上記メッキ前処理工程が、N a O H と K O H とアンモニアとからなる一群から選ばれる少なくとも 1 種以上のアルカリ水溶液でのエッチング処理である請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板の製造方法。

【請求項 7】 上記メッキ前処理工程が、フッ酸と塩酸と硝酸とからなる一群から選ばれる少なくとも 1 種以上の酸性水溶液でのエッチング処理である請求項 3～5 のいずれかに記載の垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板の製造方法。

【請求項 8】 上記メッキ軟磁性層を設ける工程の後、研磨により平滑化する工程を含む請求項 2～7 のいずれかに記載の垂直磁気記録用ハードディスク用媒体基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、垂直磁気記録用基板ハードディスクに供される基板材料及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

磁気記録の分野において、ハードディスク装置による情報記録はパーソナルコンピュータを初めとするコンピュータの一次外部記録装置として必須である。ハードディスク装置における磁気記録密度の向上は近年目覚しく、年率 100% 以上の比率で向上している。その記録密度は研究レベルで 60 Gbit/inch^2 に近く、製品レベルでも 30 Gbit/inch^2 に達している。

【0003】

このような高記録密度は、ハードディスク装置を構成する電子部品・ソフトなどの各機械要素の目覚しい性能向上により達成されている。特に、記録情報の読み出し・書き込みを行う磁気ヘッド（薄膜ヘッド、MRヘッド、GMRヘッドなど）や読み取った信号の信頼性を向上させるあまり訂正方法（ソフト）の進展によるところが大きい。ただ、基本的な記録方式や装置構成は特に変化がなく、水平磁気記録方式を基本とした装置構成となっている。

【0004】

ところが磁気記録密度の向上により、磁気記録を行う 1 ビット当たりの記録層の体積が急激に減少している。記録密度の向上には、周方向の線記録密度と径方

向のトラック密度の両方の向上が必要であるが、磁気記録の原理上特に線記録密度の向上に問題が生じている。この点について、以下に詳述する。

【 0 0 0 5 】

磁気記録方式は、記録媒体上の情報保持を保持する磁気単位配列（ビット）の配列方法により、図 1 と図 2 に模式的に示すような水平磁気記録と垂直磁気記録に大別される。

水平磁気記録は、S-N の磁気極で構成される磁気情報単位が記録媒体平面に平行となるよう記録を行う方式であり、従来のハードディスク媒体に用いられている。一方、垂直磁気記録は、同磁気情報単位が記録媒体平面に垂直となるよう記録を行う方式であり、高密度記録が要求されるビデオテープ等に広く使用されている。

【 0 0 0 6 】

さて、磁気記録においては、単位面積当たりの記録密度を向上させた場合、当然のことながら磁気記録単位（ビット）の体積を縮小して行く必要がある。

しかしながら、磁性理論の原理的問題から、記録を担う強磁性材料はそれを発現している磁性体の体積を減少させていった時、どこまでも安定に保たれている訳ではない事が分かっている。室温での熱エネルギー kT （ k ：ボルツマン定数、 T ：絶対温度）と強磁性体を一方向に保持している異方性エネルギー $K_u V$ （ K_u ：異方性エネルギー、特に磁気記録の場合は結晶磁気異方性エネルギー、 V ：単位記録ビット体積）の競合により、磁気記録単位の体積が極端に小さく、 $kT \sim K_u V$ に近くなると、強磁性体の磁化状態が室温でも不安定となることが知られている。このようにビット当たりの磁化体積が極端に小さい場合、強磁性体が常磁性体のような状態を超常磁性と呼ぶ。磁気記録材料により異なるが、超常磁性になる限界寸法（臨界体積）があることが知られている。

【 0 0 0 7 】

実際の磁気記録においては、記録密度を上げることで記録単位体積が臨界寸法近くまで縮小すると、超常磁性に至る以前に問題が顕在化する。磁気記録を行った強磁性状態の磁化状態が時間とともに比較的短時間で減衰し、磁化方位がランダムな方向に向くことで磁気記録情報が変質する（磁気ヘッドから読み取る信号

の S/N 比が低下する) という問題が生ずる。磁気記録においてこのような現象が起きると、折角書き込んだ記録情報がある時間経過すると読み出せなくなったり、書き込み自体ができなくなったりする。このような超常磁性に伴う記録ビットの減衰は近年「熱揺らぎ」問題として、磁気記録限界を決めてしまう極めて深刻な問題となっている。

従来用いられている水平磁気記録において、熱揺らぎが原因となる記録限界がどの当たりにあるかはっきりした数値は分かっていないが、ハードディスク媒体では記録密度に換算し、概ね 100 Gbit/inch^2 前後ではないかと考えられている。

【 0 0 0 8 】

このような従来の水平磁気記録ハードディスク媒体の熱揺らぎによる記録限界を克服する方法としては、種々の新規記録方式の提案がなされている。一番有力だと考えられ検討されているのは、垂直磁気記録方式である。垂直磁気記録では隣接ビットからの磁場が磁化方向と同じ方向となり、記録磁化ビットの安定性を助ける方向となる。別な言葉で言うと、隣接ビットの間に閉磁路を形成し、水平磁気記録に比較して自分自身の磁化による自己減磁場（以下、反磁場と呼ぶ。）が少なく、磁化状態が安定する。一方、水平磁気記録では線記録密度を上げる程、隣接記録ビットが近接し、反磁場が大きくなる。更に線記録密度を上げるには、磁気記録層の内部で磁化回転モードが起きないように、記録層の厚みを極めて薄く取る必要があった。水平磁気記録では、記録密度向上に伴い記録ビット体積が三次元的に減少する。磁性膜厚の点においても、垂直磁気記録においては記録密度向上に伴って特に薄くする必要が無い。これらの点から、垂直磁気記録は反磁場軽減と $K_u V$ の値を確保できるため、熱揺らぎによる磁化に対する安定性が大きく、記録限界を大きく先に拡大する事が可能となる記録方式と言える。記録媒体としては、水平記録媒体との親和性も高く、磁気記録の書き込みや読み出しも基本的には従来使われていたものと同じような技術が使用できる。

【 0 0 0 9 】

しかし、細部においては、垂直磁気記録の実用化の障害となる項目が幾つか存在する。その 1 つが磁気媒体の構成である。図 2 に水平磁気記録媒体、図 3 に

垂直磁気記録媒体の模式的な膜構成の断面図を示す。図 2 の水平磁気記録媒体では、基板 1 0 1 上に、厚さ 2 0 ~ 3 0 n m の非磁性下地層 1 0 3 と、厚さ 2 0 ~ 3 0 n m の記録層 1 0 4 とが形成されている。図 3 の垂直磁気記録媒体では、基板 1 0 1 上に、厚さ 1 0 0 ~ 5 0 0 n m の軟磁性層 1 0 5 と、厚さ 2 0 ~ 3 0 n m の記録層 1 0 4 とが形成されている。

水平磁気記録の基板として、主に 3. 5 インチ用は主に A l - M g 合金基板に N i P メッキを施したものが用いられており、2. 5 インチ用は主にガラス基板が用いられている。該基板上に非磁性下地膜（主に C r 又は C r 合金）、記録膜（主に C o - C r 系合金）、保護膜（主に D L C : ダイヤモンドライクカーボン）、潤滑膜等が成膜されてなる。

【 0 0 1 0 】

実際は、基板／下地膜間や下地膜／記録膜間に 1 層又はそれ以上のバッファ層を設ける事もよく行われる。典型的な膜厚構成として、概ね 2 0 G b i t / i n c h²において下地膜 ~ 3 0 n m、記録膜 ~ 2 0 n m 程度である。

【 0 0 1 1 】

一方、垂直磁気記録媒体では、基板上に軟磁性裏打ち層（典型的にはパーマロイ等）、記録膜（C o C r 系合金、P t C o 層と P d と C o の超薄膜を交互に数層積層させた多層膜、S m C o アモルファス膜などが候補材料等）、保護膜、潤滑膜等よりなる。水平磁気記録媒体と垂直磁気記録媒体で一番大きく異なるのは、前者の C r 系非磁性下地層と後者の軟磁性裏打ち層、記録層の組成の 2 つであろう。特に垂直記録媒体における裏打ち層は、軟磁性でかつ膜厚も概ね 1 0 0 n m 以上 5 0 0 n m 程度の厚膜が必要とされる。軟磁性裏打ち層は、上部記録膜からの磁束の通り道であるとともに、記録ヘッドからの書き込み用磁束の通り道ともなる。そのため、永久磁石磁気回路における鉄ヨークと同じ役割を果たしており、上記のように水平記録媒体における膜と比較すると、相対的に大変厚膜にする必要がある。

【 0 0 1 2 】

水平記録媒体において非磁性 C r 系下地膜を成膜するのに比較し、垂直記録媒体において軟磁性裏打ち膜を成膜することは簡単ではない。

通常、水平記録媒体の各構成膜はドライプロセス（主にマグネトロンスパッタ）で、全て成膜されている。垂直記録媒体においてもドライプロセスによる成膜が、自然な流れである。

しかし、垂直記録媒体における軟磁性裏打ち層のスパッタ成膜には問題がある。マグネトロンスパッタは、磁気記録媒体のみならず金属薄膜の成膜に広く用いられる物理蒸着プロセスである。これは、薄い不活性ガス雰囲気中にターゲットを設置し、該近傍に設置した電極もしくはターゲット自身を電極の1つとして、電極間に高周波を印加してプラズマ化されたガスにより、ターゲット原子を物理的に飛ばして成膜するものである。成膜速度を増加させるため、ターゲット材裏面に永久磁石磁気回路を配し、表面に漏れ出てくる磁力によりプラズマ密度を上昇させることも一般的に行われている。しかしながら、このマグネトロンスパッタ方式により垂直磁気記録用の軟磁性層を形成しようとした場合、多くの問題が生じる。ターゲットが軟磁性であるため、磁気回路から発生する磁束の多くの部分がターゲット内部を通り、ターゲット面外部上に漏洩しにくい。磁束漏洩が少なければ、発生するプラズマが微弱かつ不安定となり、スパッタの成膜速度が十分に確保できなくなる。また、ターゲットの磁束漏洩部から優先的にスパッタされて行くが、スパッタされた箇所は本来ターゲット内を通っていた磁束があるため周縁部より磁束漏洩が増加し、該漏洩箇所は益々スパッタされて掘れていくターゲットの偏磨耗を生ずる。即ち、軟磁性ターゲットのマグネトロンスパッタでは、スパッタ箇所がV溝状に磨耗し、相対的に短時間でバックングプレートが露出してしまうため、ターゲット寿命が短くなる。一方、ターゲット上での磁束漏洩を多くするため薄いターゲットを用いると、ターゲットは短寿命となり、交換を頻繁にする必要が生じる。ターゲット寿命を長くするため、ターゲット厚みを厚くしようとすると、底部磁気回路からの磁束の大半がターゲット内を通して、磁束の外部漏洩が殆どなくなってしまうため、あまり厚くできない。漏洩磁場が大きくできない事と局所的にスパッタされやすいため、装置面ではスパッタ真空槽を増やさなければ厚い膜の成膜ができない。更にターゲットの偏磨耗は、成膜した膜の厚み均一性や合金組成の均一性にも影響する。一方、軟磁性裏打ち膜の上に成膜される記録層は相対的に薄いため、乾式プロセスでもどのようなプロセ

スでも特に問題なく成膜可能である。このように、垂直記録媒体における軟磁性裏打ち膜の成膜は、従来のスパッタ方法で原理的にはできるにしても、量産性や生産性の上で大きな問題を抱えている。

【 0 0 1 3 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来からの成膜方法と基板構成に鑑みて、容易に作製できる軟磁性裏打ち膜を有する基板とその製造方法を提案するものである。

【 0 0 1 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、単結晶 S i 基板の上に下地層及び良好な密着性と磁気特性を有する軟磁性金属層を形成し、さらに基板表面を研磨により平滑化して良好な金属表面を有し磁気特性と生産性に優れた垂直磁気記録用ハードディスク基板を得んとするものである。即ち、S i 単結晶を用いた基板上に湿式プロセスにより軟磁性磁性膜が成膜されてなることを特徴とするハードディスク用基板を提供する。

【 0 0 1 5 】

本発明の垂直磁気記録媒体の模式的な膜構成の断面図を図 1 に示す。

本発明は、直径 6 5 m m 以下、厚みが 1 m m 以下で表面平均粗さ (R m s) が 1 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下の S i 単結晶基板 1 と、該基板上に設けられた厚み 1 n m 以上 3 0 0 n m 以下の N i 及び／又は C u 及び／又は A g を含む下地メッキ層 2 と、該下地メッキ層上に設けられた厚み 5 0 n m 以上 1 0 0 0 n m 未満で保磁力 2 0 O e (= 2 0 エルステッド) 以下かつ飽和磁化 1 T 以上のメッキ軟磁性層 3 とを含み、該メッキ軟磁性層の表面平均粗さ (R m s) が 0 . 1 n m 以上 5 n m 以下である垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板を提供する。また、本発明は、直径 6 5 m m 以下、厚みが 1 m m 以下で表面平均粗さ (R m s) が 1 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下の S i 単結晶基板上に N i 及び／又は C u 及び／又は A g を含む下地メッキを施す工程と、保磁力 2 0 O e 以下かつ飽和磁化 1 T 以上のメッキ軟磁性層を設ける工程と、さらに該メッキ軟磁性層の表面平均粗さ (R m s) を 0 . 1 n m 以上 5 n m 以下に研磨する工程とを含む、垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板の製造方法を提供する。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下で本発明について詳細に述べる。

本発明では、基板としてS i 単結晶基板を選択する。S i 単結晶基板は、剛性に優れ、表面の平滑性も良好で、表面状態も大変安定であり高記録密度の磁気記録用基板として優れている。磁気記録用基板としてS i 基板を用いることは既に公知であり、種々提案されている。例えば、特公平1-42048号公報、特公平2-41089号公報、特公平2-59523号公報、特公平1-45140号公報、特開昭57-105826号公報、特開平6-68463号公報、特開平6-28655号公報、特開平4-259908号公報などがある。またこれらの中で、S i 単結晶基板上に下地層を形成してから、記録層を成膜した記録媒体も開示されている（特公平2-41089号公報）。このように水平磁気記録媒体基板としてS i 単結晶を用いる事は公知であるが、上記したように、水平磁気記録媒体であるため熱揺らぎの問題が解消されない。

本発明は、特に熱揺らぎの改良を目的とし、垂直磁気記録に関する基板について発明したものである。

【0017】

本発明に用いるS i 単結晶基板は、直径65mm以下で厚み1mm以下の基板を対象とし、小口径HDD用途を対象としている。直径65mmを超えると、S i 単結晶の材料コスト比率が高くなり過ぎる場合があり、記録媒体基板として好ましくない。65mm以下の基板に使用した場合、S i 基板は高剛性であることから薄くしても振動が小さく、モバイル用途に適している。また、その厚みが1mmを超えると研磨による基板各部の厚みばらつきを一定とすることが技術的に困難となる為好ましくない。最小の寸法についてはハードディスクドライブを構成するその他部品との関係で、部品製造に係る難易度及びコストの観点より直径25mm以上が望ましい。厚さの下限は0.1mmが好ましい。厚さは、さらに好ましくは0.3～0.7mmである。

【0018】

本発明に用いるS i 単結晶基板は、表面の平方平均粗さ（Rms）としては、

1 nm以上1 0 0 0 nm以下が好ましい。1 nm未満では、基板上に設けられた下地メッキ層の密着性が不十分となる場合があり、1 0 0 0 nmを超えるとハードディスクに必要な表面平滑性が得られない場合がある。表面の平方平均粗さ（ R_{ms} ）は、測定平均線から測定線までの偏差の二乗を平均した値の平方根であって、AFM（アトミック・フォース・マイクロスコピー：原子間力顕微鏡）で測定できる。

【0019】

従来技術の節で述べたように、垂直記録用の成膜を特に全てドライプロセスで行おうとする点に問題があると、本発明者らは考えた。一般的にハードディスク基板材料の成形、表面加工は研磨、即ち湿式プロセスである。そこで、軟磁性裏打ち層までを基板の一部と考え、湿式プロセス（電気メッキ、無電解メッキなど）で軟磁性裏打ち層を成膜し、平滑性はメカノ・ケミカル研磨（CMP）で保障するプロセスについて鋭意検討を行った。

下地層形成、軟磁性層の湿式成膜やその後の平滑化加工工程を、基板加工の一部として捉えたと、本発明は従来の基板製造プロセスとの相性が非常に良好である。

【0020】

基板としてSi単結晶基板を選択するもう1つの理由は、湿式成膜（メッキ成膜）において、浴のpH値が酸性、アルカリ性のどちらであっても安定して成膜でき、さらに単一材料から構成されているため、基板界面との相互作用が問題となるメッキ成膜では極めて優れた付着の均一性が得られるため良質の軟磁性裏打ち層が形成できることによる。

【0021】

ハードディスク媒体表面は、その使用時にヘッドスラップと呼ばれるヘッドの腹打ちによる衝撃が度々加わる為、単に軟磁性裏打ち層を湿式法で形成したのみでは密着性に乏しく、使用時に安易に剥離してしまう。さらに、本発明では表面の平滑性を確保する為、メッキ後にCMP研磨を行う必要が有るが、密着力に乏しいメッキではこの研磨の途中にメッキ膜が剥離してしまうという問題がある。

本発明者等は、Si基板と軟磁性膜間の密着性を向上させるべく検討を行い、

適切なメッキ処理及びメッキ前処理を行えば良好な密着力を持ったメッキ膜が成膜可能であり、これを研磨することで平滑な媒体が得られる事を見出した。

【 0 0 2 2 】

本発明は、S i 基板に軟磁性金属層との密着性及び上記の破壊強度を強化するためにS i 基板と軟磁性金属層との間に下地メッキ層を形成することを特徴とするものである。

本発明では、前処理並びに下地メッキを行うことでS i 基板と磁性メッキ膜の間に良好な密着性を持った層が成膜できる。

【 0 0 2 3 】

本発明においては、所定の前処理が施されている基板で有れば、後段の下地メッキ成膜は電解メッキでも無電解メッキでも構わない。下地メッキとしては、特に限定しないが、N i 及び／又はC u で成膜させることが好ましい。しいて言えば、無電解メッキの方がS i 基板の電気的特性にメッキ条件が左右されにくいので望ましい。

下地メッキ層の製造方法としては、例えば、0. 0 1 ~ 0. 5 N の硫酸ニッケルに0. 0 2 ~ 1 N の塩化アンモニウムを加えて行う。その際、p H を8 ~ 1 0 に調整し、温度7 5 ~ 9 0 °C でメッキを行う。他の方法で下地メッキ層を形成することもでき、N i 、C u 、A g の中から選ばれる一種以上の金属（合金を含む）でメッキ層を設ければよく、好ましくはN i 又はC u を用いる。

下地メッキ層の厚さは、1 n m 以上3 0 0 n m 以下が好ましいが、これは1 n m 未満だと基板表面が均一に被覆できない場合があり、3 0 0 n m を超えると下地膜の結晶が肥大化してしまう場合があるからである。

【 0 0 2 4 】

本発明者らは、密着性を向上させる上からS i 単結晶ウエーハ表面に自然形成される酸化膜の除去方法を検討するうち、S i 基板表面に下地メッキを施す前に、好ましくは、特定の条件化で基板表面をエッチングすることにより、酸化膜の除去に加え、基板表面に適度なメッキ膜の密着性を向上させるような適度な凹凸が発生しS i 基板の磁性膜の密着性が飛躍的に向上することを見出したものである。

【 0 0 2 5 】

本発明においては、メッキ前処理工程において、S i 基板表面のエッチングとして、酸又はアルカリによる湿式エッチングを用いる。酸、アルカリの両エッチングを併用することも可能であるが、この場合は、アルカリ処理後、酸処理することが望ましい。このメッキ前処理により、S i 単結晶基板の平方平均粗さ (R m s) を、好ましくは1 n m以上1 0 0 0 n m以下とする。

【 0 0 2 6 】

具体的には、酸によるエッチングでは、フッ酸、塩酸、硝酸から少なくとも1種以上選択してなる水溶液に浸漬させるものである。

エッチング液の条件としては、フッ酸水溶液の場合2～1 0重量%、硝酸水溶液の場合5～3 0重量%、及び塩酸水溶液の場合2～1 5重量%の濃度が好ましい。

【 0 0 2 7 】

また、アルカリによるエッチングとしては、N a O H、K O H、アンモニアから少なくとも1種以上選択してなる水溶液に浸漬させるものである。

特にアルカリとしては、0. 3～1 0重量%のアンモニアと0. 5～2 5重量%の過酸化水素を純物質の重量比2：1から1：2で混溶させた水溶液、又は2～5 0重量%水酸化ナトリウム水溶液で処理することが好ましい。

処理条件は、1 0℃～溶液の沸点で3 0秒～1時間浸漬処理して行なうことができ、さらに酸処理の場合は、1～2 0 m A / c m²で1秒～1分通電により、電解エッチングしてもよい。

【 0 0 2 8 】

S i 単結晶基板上に成膜された軟磁性裏打ち層には、種々の合金組成があり得る。良好な軟磁気特性（低保磁力H c値）を有するには、結晶磁気異方性K_uと磁歪λ_uの値が同時に零を満足するような合金が望ましい。また、その飽和磁化（B s）に関しては1 T以上、特に好ましくは4 5モル% N iと5 5モル% F eのパーマロイの如くB sが1. 5 T前後有るような高透磁率材料が適する。その他本発明に用いられることが出来る軟磁性層材料としては、湿式プロセスで成膜可能で、軟磁性を有するパーマロイ（N i F e系合金）やC o N i系合金、C o

Fe系合金、CoFeNi系合金などがあげられる。さらに、磁力の観点からは、このような高飽和磁化と低保磁力特性を両立できる合金組成が望ましい。CoFeNi系合金は比較的高磁化 B_s を示すが、同時に K_u と λ_s が両方とも「0」もしくはそれに近い値を取る条件が存在すれば、低い H_c を実現できる。特に逢坂らにより報告された電解メッキ成膜されたCoFeNi系合金薄膜は、微細な構造を持ち2 T前後の飽和磁化と $H_c < 20$ e以下の軟磁気特性を両立させる事が可能なため、本発明では大変好ましい材料と考えられる。例えば、T. Osakaら, Nature 387, (1998), 796; K. Ohashiら, IEEE Trans. Mag. 35, (1999), 2538; K. Ohashiら, IEEE Trans. Mag. 34, (1998), 1462などで報告されている。

【0029】

また、FeTaC膜やCo系アモルファス膜も裏打ち膜の候補材料であるが、これらの膜はスパッタなどのドライプロセスにより成膜されるものであるので、本発明の範囲に属さない場合がある。本発明に適合するのは、あくまで湿式プロセス成膜可能な合金を用いることが望ましい。

【0030】

軟磁性層の透磁率を1 T以上としたのは上記理由による膜厚の制限に対しての見合いによるものである。 B_s が1 T未満の材料を使用した場合、軟磁性裏打ち層として必要な性能を得るためには膜厚を厚くする必要がある。一般に湿式、乾式を問わず肉厚の金属層を形成しようとする場合、膜厚の増大と共に金属層組織内の粒が成長する。磁気記録においては S/N を向上させるために、記録層及び記録再生時に磁路となる軟磁性下地層の結晶粒界の肥大を抑制することは極めて重要で有る。本発明の湿式プロセスにおいては、軟磁性膜の厚みが1000 nmを超えると粒成長が顕著に進行する。また、軟磁性膜中の微細組織の粒径分布も広がって、粒サイズの不均一が大きくなるためその膜厚みについては50~1000 nmとした。

【0031】

保磁力(H_c)については、その値が20 Oeを超えると書き込み時にヘッ

ドより発生する磁束が該軟磁性層を透過する際に大きな妨げとなり、結果的に媒体とした場合の S/N 比が大きく低下することが知られている。本発明においてはこのような知見を踏まえ軟磁性下地層を規定する要件として保磁力の上限を 200 e 以下と規定した。好ましくは 50 e 以下である。

【0032】

Si 単結晶基板上に電気メッキにて軟磁性膜を成膜するにおいて、強固な化学結合形成のためには、金属下地膜を形成する際にメッキ液中の金属イオンが単結晶 Si 基板表面より直接電子を授受する必要が有る。電気メッキ成膜を行う場合は、真性半導体 Si 単結晶よりは、不純物をドーピングし内部に過電子対を内包する N 極性を有する材料を用いる方が望ましい。無電解メッキにて軟磁性膜を成膜する場合は、Si 基板は N 型でも、P 型でも、またノンドーピングの真性単結晶でも構わない。

【0033】

軟磁性膜の形成は、例えば、0.001～0.1 N の DMAB（ジメチルアミンボラン）、0.002～0.2 N の硫酸ニッケル、0.002～0.2 N の硫酸鉄、0.01～1 N の硫酸コバルト等を用い、光沢剤としてはサッカリン等、キレート剤としては酒石酸、クエン酸、EDTA 等、応力緩和剤としてはメルカポルベンゾジアゾティアゾール等を適宜添加し、pH 6～13 に調整し、温度 55～75℃で膜を形成することができる。

【0034】

Si 単結晶基板上に湿式プロセスで成膜された軟磁性膜の表面粗さは、膜厚にもよるがあまり良好ではない。湿式プロセスによる膜面上の表面粗さは、研磨により裏打ち膜表面を研磨加工することにより保障する。研磨は機械研磨でも CMP 研磨でも可能である。CMP は、普通の研磨スラリーのみにより研磨するのと異なり、酸性もしくはアルカリ性研磨液による化学研磨を共存させながら加工する。研磨媒体にはコロイダルアルミナ或いはコロイダルシリカ等が使用される。特にコロイド系の研磨媒体を用いる CMP 研磨は、研磨速度が速く、表面粗さも著しく向上するため、垂直磁気記録媒体の研磨方法として好適である。これは、コロイド研磨媒体の粒径が 10～100 nm と極めて微小で有ることに加えて、

その形状が球状に近く優れた平滑性が具現出来る為である。さらに、CMP研磨では、単純に機械的に表面を削り取っている訳ではなく、化学的に溶かすようなプロセスにより研磨を行っているため、微小な球状研磨媒体を使用しても工業的に十分な研磨速度が確保できる。

【 0 0 3 5 】

研磨スラリーの品種、並びに pH 値は、被研磨材（本発明では軟磁性裏打ち薄膜）の合金組成により異なる。例えば、CoFeNi 膜では研磨スラリーは pH 10 以上のアルカリサイドが望ましいが、パーマロイ膜では化学的なエッチング作用の観点から酸性側の pH 値にする方がよい。

研磨条件は、各合金組成膜で良好な表面粗さになるように、最適化される。研磨に影響を与えるパラメータには、機械の種類や大きさ、研磨スラリー（研磨材、pH 値、液温）、バフ、回転速度などが有り、各々との見合いで最適化する必要がある。

【 0 0 3 6 】

本発明は、高密度記録用のハードディスク下地膜に係るものであり、その研磨後の平滑性については、平均表面粗さ Ra 又は平方平均粗さ Rms で 0.1 nm 以上 5 nm 以下、特に好ましくは 0.1 ~ 0.5 nm となるよう研磨する事が望ましい。0.2 nm 以下にしようとする、多段 CMP や条件範囲が極めて厳しくなり過ぎるため、好ましくない。また、5 nm 以上では、裏打ち膜の上に載せる記録膜の表面粗さに悪影響を与えるため、これ以下であることが望ましい。平均表面粗さ (Ra) は、測定平均線から測定線までの絶対値偏差の平均であり、平方平均粗さ (Rms) は、測定平均線から測定線までの偏差の二乗を平均した値の平方根である。これらは、AFM によって測定できる。

【 0 0 3 7 】

CMP 研磨により平滑性が向上した基板は、ブラシ洗浄などの手段により、表面の付着粒子を取り除いて清浄化される。

【 0 0 3 8 】

ガラス研磨で使用する酸化物スラリーによる通常機械研磨等も使用することは可能で有るが、既に述べたような研磨速度が遅いことや良好研磨面を得るのに

多段研磨が必要であったりするため、CMPの方がより望ましい。CMPに本発明の裏打ち膜の平滑化まで保障されたSi単結晶基板を使用すれば、該基板上に種々の組成の合金系記録膜や多層膜を成膜して、優れた垂直磁気記録用媒体とすることが可能となる。

【0039】

【実施例】

実施例 1

CZ（チョコラルスキー）法で製作した200mmSi単結晶基板から、コア抜き・芯取り・ラップを行った、直径65mmの（100）Si単結晶（PドーパのN型基板）を平均粒径95nmのコロイダルシリカにより両面研磨し、表面平均粗さ（Rms）5nm（AFM（原子間力顕微鏡）による測定）まで平滑にした。この基板を80℃、30重量%のアンモニア水溶液に飽和過酸化水素水を混合し各々の濃度を2重量%とした水溶液中で5分間浸漬エッチングして、基板表面の薄い表面酸化膜を除去した。この基板に、0.1N硫酸ニッケル水溶液と0.1N酒石酸ナトリウム水溶液に塩化アンモニウムを適宜添加しpH8とした80℃のメッキ液中で無電解メッキを施し、表面にNiメッキ膜を100nm被覆した。この後、軟磁性層としてCoNiFe軟磁性膜を概ね1000nm成膜した。メッキは、80℃、pH9のCo、Ni、Feを主含有する塩化アンモニウム浴で還元剤にはジアリン酸を使用し光沢材、応力緩和剤としてサッカリン等を適宜加えたものにより成膜を行った。

成膜後、EPMAの波長分散法で構成元素の分析を行ったところ、概ね15モル%Niと75モル%Feと10モル%Coの組成であった。VSM（試料振動型磁力計：バイブレイティング・サンプル・マグネトメータ）で磁気特性を測定したところ、Bs：1.9T、iHc：150eの低保磁力で軟磁性を示した。

成膜後の軟磁性膜付き基板をpH11、液温30℃の平均粒径80nmコロイダルシリカ含有研磨液により180gf/cm²の圧力を印加しつつ不織布を張った定盤径700mmの両面研磨機により6分間研磨を行い、軟磁性膜を概ね400nm厚とした。研磨後の表面をAFMで測定したところRms：0.6nmであり、基板前面に渡り概ね平坦化されていた。

メッキ膜の密着性を確認する意味で該基板表面にマグネトロンスパッタにより 20 nm のダイヤモンドライクカーボン (DLC) 保護膜を被覆した後、東芝社 2.5 インチハードディスクユニット MK-4313 MAT に組み込み、ヘッドが基板に密着した状態で AVE X 社 SM-105 MP により 750 G の衝撃を印加する耐久試験 (ヘッドスラップテスト) を実施した。試験後、基板表面を 30 倍の光学顕微鏡で観察したところ、衝突痕は確認されたもののメッキ膜の剥離は全く認められなかった。

【0040】

実施例 2

CZ 法で製作した 200 mm Si 単結晶基板から、コア抜き・芯取り・ラップを行った、直径 65 mm の (100) Si 単結晶 (P ドープの N 型基板) をコロイダルシリカ (平均粒径 95 nm) により両面研磨し、表面平均粗さ (Rms) 0.4 nm (AFM による測定) まで平滑にした。この基板を 50℃、40 重量 % の苛性ソーダ水溶液に 10 分間浸漬エッチングして、基板表面の薄い表面酸化膜を除去すると共に表面粗さ Rms を 10 nm まで粗面化した。この基板に、0.1 N 硫酸ニッケル水溶液と 0.1 N 酒石酸ナトリウム水溶液に水酸化ナトリウムを適宜添加し pH 9 とした 80℃ のメッキ液中で無電解メッキを施し、表面に Ni メッキ膜を 150 nm 被覆した。この後、軟磁性層として CoNiFe 軟磁性膜を概ね 1000 nm 成膜した。メッキは、80℃、pH 9 の Co、Ni、Fe を主含有する塩化アンモニウム浴で還元剤にはジアリン酸を使用し光沢材、応力緩和剤としてサッカリン等を適宜加えたものにより製膜を行った。

成膜後、EPMA の波長分散法で構成元素の分析を行ったところ、概ね 60 モル % Co と 10 モル % Ni と 30 モル % Fe の組成であった。VSM で磁気特性を測定したところ、Bs : 1.9 T、iHc : 2 Oe の低保磁力で軟磁性を示した。

成膜後の軟磁性膜付き基板を pH 11、液温 30℃ の平均粒径 80 nm コロイダルシリカ含有研磨液により 180 gf/cm² の圧力を印加しつつ不織布を張った定盤径 700 mm の両面研磨機により 6 分間研磨を行い、軟磁性膜を概ね 400 nm 厚とした。研磨後の表面を AFM で測定したところ Rms : 0.6 nm

であり、基板前面に渡り概ね平坦化されていた。

メッキ膜の密着性を確認する意味で該基板表面にマグネトロンスパッタにより 20 nm のダイヤモンドライクカーボン (DLC) 保護膜を被覆した後、東芝社 2.5 インチハードディスクユニット MK-4313MAT に組み込み、ヘッドが基板に密着した状態で AVE X 社 SM-105MP により 750 G の衝撃を印加する耐久試験 (ヘッドスラップテスト) を実施した。試験後、基板表面を 30 倍の光学顕微鏡で観察したところ、衝突痕は確認されたもののメッキ膜の剥離は全く認められなかった。

【0041】

実施例 3

CZ 法で製作した 200 mm Si 単結晶基板から、コア抜き・芯取り・ラップを行った、直径 65 mm の (100) Si 単結晶 (P ドープの N 型基板) をコロイダルシリカ (平均粒径 95 nm) により両面研磨し、表面粗さ (Rms) 0.4 nm (AFM による測定) まで平滑にした。この基板を 18℃、4 重量% の HF 水溶液に 1 分間浸漬して通電 ($5 \text{ mA} / \text{cm}^2$) 10 秒を行い、陽極酸化により基板表面の薄い表面酸化膜を除去すると共に表面粗さ Rms を 12 nm まで粗面化した。この基板に、0.1 N 硫酸ニッケル水溶液と 0.1 N クエン酸ナトリウム水溶液に水酸化ナトリウムを適宜添加し pH 8 とした 80℃ のメッキ液中で無電解メッキを施し、表面に Ni メッキ膜を 180 nm 被覆した。この後、軟磁性層として CoNiFe 軟磁性膜を概ね 1000 nm 成膜した。メッキは 80℃、pH 9 の Co、Ni、Fe を主含有する塩化アンモニウム浴で還元剤にはジメチルアミンボランを使用し光沢材、応力緩和剤としてサッカリン等を適宜加えたものにより製膜を行った。

成膜後、EPMMA の波長分散法で構成元素の分析を行ったところ、概ね 60 モル% Co と 10 モル% Ni と 30 モル% Fe の組成であった。VSM で磁気特性を測定したところ、Bs : 1.9 T、iHc : 2 Oe の低保磁力で軟磁性を示した。

成膜後の軟磁性膜付き基板を pH 11、液温 30℃ の平均粒径 80 nm コロイダルシリカ含有研磨液により $180 \text{ gf} / \text{cm}^2$ の圧力を印加しつつ不織布を張

った定盤径 7 0 0 m m の両面研磨機により 6 分間研磨を行い、軟磁性膜を概ね 4 0 0 n m 厚とした。研磨後の表面を A F M で測定したところ R m s : 0 . 6 n m であり、基板前面に渡り概ね平坦化されていた。

メッキ膜の密着性を確認する意味で該基板表面にマグネトロンスパッタにより 2 0 n m のダイヤモンドライクカーボン (D L C) 保護膜を被覆した後、東芝社 2 . 5 インチハードディスクユニット M K - 4 3 1 3 M A T に組み込み、ヘッドが基板に密着した状態で A V E X 社 S M - 1 0 5 M P により 7 5 0 G の衝撃を印加する耐久試験 (ヘッドスラップテスト) を実施した。試験後、基板表面を 3 0 倍の光学顕微鏡で観察したところ、衝突痕は確認されたもののメッキ膜の剥離は全く認められなかった。

【 0 0 4 2 】

垂直記録媒体基板として、湿式プロセスで良好な軟磁性膜を成膜でき、良好な軟磁気特性と該軟磁性膜の平坦化を実現できた。垂直磁気記録媒体用として好適な基板が提供可能となった。

【 0 0 4 3 】

【発明の効果】

本発明により S i 単結晶基板の上に厚膜の軟磁性裏打ち膜を容易に成膜可能となり、かつ表面粗さが保障され、良好な垂直磁気記録用 S i 単結晶基板を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の垂直磁気記録媒体の模式的な膜構成の断面図である。

【図 2】

従来の水平磁気記録媒体の模式的な膜構成の断面図である。

【図 3】

従来の垂直磁気記録媒体の模式的な膜構成の断面図である。

【符号の説明】

- 1 S i 単結晶基板
- 2 下地メッキ層

3 軟磁性層

1 0 1 基板

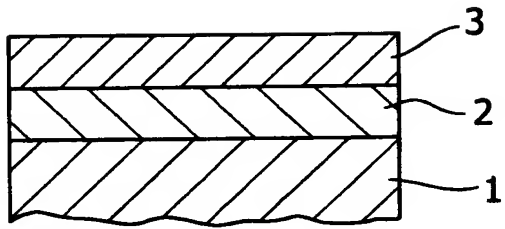
1 0 3 下地層

1 0 4 記録層

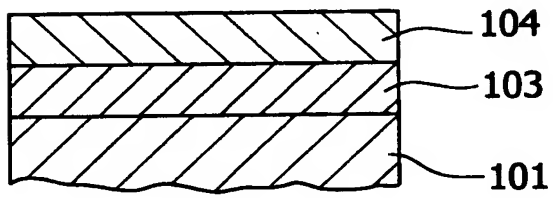
1 0 5 軟磁性層

【書類名】 図面

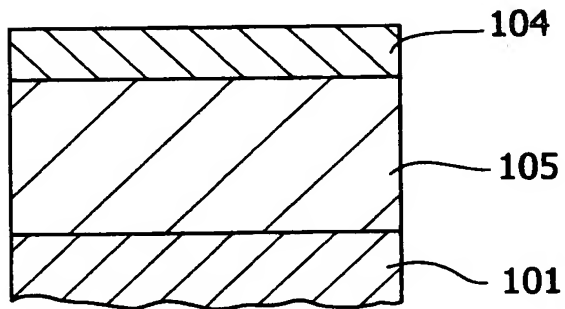
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 容易に作製できる軟磁性裏打ち膜を有する基板とその製造方法を提案する。

【解決手段】 直径 6 5 m m 以下、厚みが 1 m m 以下で表面平均粗さ (R m s) が 1 n m 以上 1 0 0 0 n m 以下の S i 単結晶基板 (1) と、基板上に設けられ、 N i と C u と A g とからなる一群から選ばれる一以上を含み、厚み 1 n m 以上 3 0 0 n m 以下の下地メッキ層 (2) と、下地メッキ層上に設けられた厚み 5 0 n m 以上 1 0 0 0 n m 未満で保磁力 2 0 O e 以下かつ飽和磁化 1 T 以上のメッキ軟磁性層 (3) とを含み、メッキ軟磁性層の表面平均粗さ (R m s) が 0 . 1 n m 以上 5 n m 以下である垂直磁気記録ハードディスク用媒体基板を提供する。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 4 4 8 3 7
受付番号	5 0 2 0 1 2 5 8 2 3 0
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0 0 9 7
作成日	平成 1 4 年 8 月 2 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 8月26日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 6 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号
氏 名 信越化学工業株式会社